

学校编码: 10384
学 号: 20720061152076

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铋铕共掺杂氧化钇荧光粉的
湿化学法制备及表征

**Preparation and Characterization of Bi and Eu-codoped
Y₂O₃ Phosphor by Wet Chemical Methods**

王 烨 文

指导教师姓名: 曾 人 杰 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 发光	1
1.1.1 发光的定义及分类	1
1.1.1.1 发光的定义	1
1.1.1.2 发光的分类	1
1.1.2 固体发光的原理	4
1.1.3 稀土离子的发光	7
1.1.4 灯用发光材料和辐射光源	9
1.1.5 发光材料的光色特性	11
1.2 发光二极管技术	11
1.2.1 发光二极管	11
1.2.2 白光 LED 的实现	12
1.2.3 白光 LED 参数	13
1.2.4 荧光粉的制备	15
1.2.4.1 原材料的选择	15
1.2.4.2 制备荧光粉常用方法	15
1.3 氧化钇的晶体结构	20
1.4 本课题的背景和主要研究内容	20
1.4.1 背景	20
1.4.2 研究内容	21
1.4.3 本课题的创新点	22

第二章 实验材料及表征方法	23
2.1 主要化学试剂及实验设备	23
2.1.1 主要化学试剂	23
2.1.2 实验所用设备	23
2.2 表征方法	24
2.2.1 热分析	24
2.2.2 粉体的晶相分析	25
2.2.3 粉体的能谱分析	26
2.2.4 粉体的形貌分析	26
2.2.5 激发光谱和发射光谱分析	27
2.2.6 傅立叶红外光谱分析	27
2.2.7 激光粒度分析	28
2.3 实验用玻璃器皿的清洗方法	28
第三章 微波水热法制备铋钕共掺杂氧化钇荧光粉	30
3.1 引言	30
3.2 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) 荧光粉的制备	32
3.3 前驱体及荧光粉的物相分析	33
3.4 能谱分析	35
3.5 荧光光谱分析	35
3.6 晶粒尺寸和形貌分析	38
3.7 本章小结	40
第四章 沉淀法制备铋钕共掺杂氧化钇荧光粉	42
4.1 引言	42
4.2 $(Y, Eu, Bi)_2O_3$ 荧光粉的制备	42
4.3 沉淀条件的选择	43
4.3.1 pH 值的选择	43

4.3.2 沉淀剂用量选择.....	44
4.3.3 掺杂量的选择.....	45
4.3.3.1 铋掺杂量的影响.....	46
4.3.3.2 铈掺杂量的影响.....	47
4.3.4 不同滴加方法对荧光粉性能的影响.....	48
4.3.5 超声分散沉淀产物对荧光粉形貌的影响.....	49
4.4 热处理对制备的荧光粉性能的影响.....	50
4.4.1 前驱体的热分析.....	50
4.4.2 热处理温度的影响.....	52
4.4.3 红外分析.....	56
4.4.4 热处理时间的影响.....	57
4.5 助熔剂的影响.....	58
4.6 本章小结.....	61
 第五章 结论与展望.....	63
5.1 结论.....	63
5.2 展望.....	64
 硕士期间发表的学术论文与研究成果.....	65
 参考文献.....	66
 致 谢.....	73

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Luminescence.....	1
1.1.1 The definition and classification of luminescence.....	1
1.1.1.1 The definition of luminescence	1
1.1.1.2 The classification of luminescence.....	1
1.1.2 The physical priceple of solid state luminescence.....	4
1.1.3 Luminescence of rare earth ions.....	7
1.1.4 Luminescence materials and radiation source for lamp.....	9
1.1.5 Photochromic properties of luminescence materials	11
1.2 Technology of light-emitting diode (LED).....	11
1.2.1 LED.....	11
1.2.2 Implementation of white light-emitting diode (WLED).....	12
1.2.3 Parameters of WLED	13
1.2.4 Preparation of phosphors	15
1.2.4.1 The selection of the raw materials	15
1.2.4.2 The methods preparing phosphor	15
1.3 The crystal structure of Y_2O_3	20
1.4 Background and main contents of this investigation.....	20
1.4.1 Background.....	20
1.4.2 Contents of the investigation	21
1.4.3 Innovation of the investigation	22

Chapter 2 Raw materials and characterization methods.....	23
2.1 The main reagents and experimental instrutments	23
2.1.1 The main reagents	23
2.1.2 Experimental instrutments	23
2.2 Characterization methods	24
2.2.1 Thermal analysis	24
2.2.2 Crystal phase analysis	25
2.2.3 EDS analysis	26
2.2.4 SEM and HRTEM analysis	26
2.2.5 Excitation and emission spectra	27
2.2.6 FTIR analysis	27
2.2.7 Particle size analysis	28
2.3 Cleaning methods of the glass wares used in experiments	28
Chapter 3 Both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphor prepared by microwave-hydrothermal processing and its luminescent properties.....	30
3.1 Introduction	30
3.2 Preparation of $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.01 \sim 0.06$) phosphor	32
3.3 Crystal phase analysis of the precursor and the further heated phosphor错误! 未 定义书签。	
3.4 EDS analysis	35
3.5 Excitation and emission spectra	35
3.6 Particle size and topograph analysis	38
3.7 Summary	40
Chapter 4 Both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphor prepared by precipitation processing and its luminescent properties	42
4.1 Introduction	42
4.2 The preparation of $(Y, Eu, Bi)_2O_3$ phosphor	42

4.3 The selection of precipitats	43
4.3.1 The selection of pH values	43
4.3.2 The amount of oxalic acid	44
4.3.3 The selection of doping ratio	45
4.3.3.1 Effects of Bi doping amount	46
4.3.3.2 Effects of Eu doping amount	47
4.3.4 Titration and inverse titration	48
4.3.5 Effects of ultrasonic dispersion	49
4.4 Effects of heat treatment on powder performance	50
4.4.1 Thermal analysis of of the precursor	50
4.4.2 Effects of heat treatment temperature	52
4.4.3 FTIR analysis	56
4.4.4 Effect of heat treatment time	57
4.5 Influences of the fluxe	58
4.6 Summary	61
 Chapter 5 Conclusions and prospecet	 63
5.1 Conclusions	63
5.2 Prospecet	64
 Pulished papers and investigation results in the graduate course	 65
References	66
Acknowledgements	73

摘 要

发光二极管 (LED) 具有体积小、发热少、耗电低、寿命长、响应速度快、无汞污染、可平面封装等优点。性能优异的荧光粉可有效提高 LED 的发光效率, 铋铈共掺杂氧化钇粉是近几年发展的、有应用潜力的荧光粉。通过分析对比现有的合成方法, 发现沉淀法最有可能替代高温固相法制备荧光粉应用于产业化。微波水热法节省能源, 可以制备较细粉体。本文首次用微波水热法研究了铋铈共掺杂氧化钇荧光粉的制备和表征, 并在此基础上详细研究了沉淀法的制备和表征。

本研究用微波水热法和草酸加氨水做沉淀剂制备铋铈共掺杂氧化钇荧光粉, 通过 DTA/TG/DTG、XRD、激光粒度仪、SEM、TEM & HRTEM、EDS、FTIR 和荧光分光光度计等进行表征, 研究 pH 值、沉淀剂添加比例、热处理温度、掺杂及掺杂离子浓度、滴加方法和助熔剂等制备条件对荧光粉的结晶过程、颗粒显微形貌和发光性能的影响。主要研究结果和进展如下:

用微波水热法制备的前驱体在 1100℃ 热处理 2h, 获得 $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ 荧光粉。不掺杂铋与掺杂粉末颗粒形貌不同, $(Y, Eu)_2O_3$ 呈棒状、 $(Y, Eu, Bi)_2O_3$ 为近球形, 这可能是铋的掺入抑制了 $(Y, Eu)_2O_3$ 晶体(211)晶面的生长; 在激发波长为 346nm 时, 铋的掺入使发光增强; 随铋掺杂量的增加, 强度先上升后减弱, 并在 $x = 0.03$ 取得最大值; 该系统可作为 320nm~375nm 的近紫外激发用粉。荧光分析可以定性判断一些元素掺杂是否进入晶格。

用草酸加氨水做沉淀剂获前驱体; 热处理 2h 后得片状铋铈共掺杂氧化钇荧光粉, 在 800℃ 时已能观察到晶体; 随着热处理温度升高, 粉末粒径逐渐增大, 晶体逐渐完善, 荧光粉的发光强度也逐渐增强, 并在 1200℃ 时出现温度猝灭; 不同温度热处理 2h 的样品 XRD 图与 JCPDF 中 25-1011 $(Y, Eu)_2O_3$ 的 XRD 标准图谱比较, 未观察到铋少量掺入引起 XRD 图谱出峰位置的变化, 这点与微波水热法的情况相同。研究了掺杂浓度与铋铈共掺杂氧化钇荧光粉浓度猝灭的关系; 反滴与正滴对荧光强度影响不大; 超声分散比未超声分散过的前驱体, 热处理后的颗粒较细碎。加入 H_3BO_3 或 NH_4F 做助熔剂都能有效提高荧光粉的发光亮度; 但添加 H_3BO_3 的效果较好。

关键词：湿化学法；铋钨共掺杂；荧光粉

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The light-emitting diode has many advantages, such as small size, less heat-releasing, energy saving, long lasting life, fast responding, free from contamination, possibility being flat-packaged. The phosphors with excellent performance could dramatically improve the luminescent efficiency of LED. In recent years, both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphor has been developed with a fantastic prospect of application. Having compared with and analyzed the existing synthesis methods, it is believed that precipitation method is the most possible to be used in industry to replace the existed solid state reaction method. The microwave-hydrothermal method is an energy-saving one, while the resulted powder is fine. In this investigation, the microwave-hydrothermal method was preliminary employed, and then the precipitation one was thoroughly investigated in preparing of both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphor. Fluorescence analysis can be used in qualitative analysis of entering the crystal lattice for some elements.

In this investigation, both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphors were synthesized by both microwave-hydrothermal method and precipitation one, respectively. To analyze the effects of pH values, of the amount of the mixture of oxalic acid and ammonia precipitant, of the heat treatment temperature, the ion doping concentration, titration sequence and flux on the crystallization, topography and luminescent properties of the powder, the phosphors were characterized with DTA / TG / DTG, XRD, laser particle sizing, SEM, TEM & HRTEM, EDS, FTIR and fluorescence spectrophotometry and so on. The main results and achievements are as follows.

The precursor prepared by microwave-hydrothermal processing was heat treated at $1100^{\circ}C$ for 2h, resulting in $(Y_{0.94-x}, Eu_{0.06}, Bi_x)_2O_3$ phosphor. The particle shape of $(Y, Eu)_2O_3$ phosphor is rod-like, whereas the shape of $(Y, Eu, Bi)_2O_3$ is nearly spherical. This implies that the growth of the crystal face (211) might be restrained, resulting from Bi doping probably. The intensity of the emission spectra was

generally enhanced when excited with 346nm electromagnetic wave owing to Bi doping. Actually, it was raised firstly, achieved a maximum when $x = 0.03$, and then declined later on. These indicated that the phosphor powder may be able to serve in the case of near-UV band of 320nm~375nm electromagnetic wave.

The precursor precipitated by both oxalic acid and ammonia as precipitants was heat treated for 2h, resulting in both Bi and Eu-codoped Y_2O_3 phosphor, which has particles with flake shape. The crystallization has been found to occur at 800°C already, when the precursor was heat treated. With heat-treating temperature increasing, the crystal morphology was improving, the particles were growing, and the intensity of the emission spectra was generally being enhanced. It is found that the temperature quenching happened at 1200°C. The peak position in the XRD pattern of the $(Y_{0.94}, Eu_{0.05}, Bi_{0.01})_2O_3$ sample heated at vary temperatures for 2h was consistent with that in the XRD pattern of $(Y, Eu)_2O_3$ in JCPDF file, no change in the XRD pattern of the sample was observed. This is the same as that in the case of microwave-hydrothermal processing. The relationship of ion doping concentrations with the concentration quenching of the phosphor was investigated. Effects of the inverse titration method were compared with those of the titration one in precipitation processing on the luminescent properties. SEM images showed that the resulted particles were broken to pieces when the precursor was subjected to ultrasonic dispersing, compared with those without ultrasonic dispersing. Adding either H_3BO_3 or NH_4F flux was found to be able to enhance the intensity of the emission spectra of the phosphor, whereas adding H_3BO_3 achieved better results.

Key Words: wet chemical methods; both Bi and Eu-codoped; phosphor

第一章 绪论

1.1 发光

1.1.1 发光的定义及分类

1.1.1.1 发光的定义

发光是物质在热辐射之外以光的形式发射出多余的能量,这种多余能量的发射过程具有一定的持续时间。发光现象的两个主要特征是:①任何物体在一定温度下都有热辐射,发光是物体吸收外来能量后所发出的总辐射中超出热辐射的部分;②当外界激发源对物体的作用停止后,发光现象还会持续一定时间,称为余辉。

历史上人们以发光时间的长短把发光分为两个过程。把物质在受激发时的发光成为荧光,把激发停止后的发光成为磷光,一般常以持续时间 10^{-8}s 为分界,持续时间短于 10^{-8}s 的发光称为荧光,持续时间长于 10^{-8}s 的发光称为磷光^[1]。现在除了习惯上保留及沿用这两个名词外,不再用荧光和磷光区分发光过程,因为任何形式的发光都以余辉的形式显示其衰减过程^[2]。

1.1.1.2 发光的分类

对于发光现象,可分为光致发光、电致发光、阴极射线发光、X 射线及高能粒子发光、化学发光和生物发光。

①光致发光

光致发光 (photoluminescence) 是用光激发发光体引起的发光现象。它大致经过吸收、能量传递及光发射三个阶段。光的吸收及发射都发生在能级之间的跃迁,都经过激发态。能量传递是由于激发态的运动。

②电致发光

电致发光 (electroluminescence) 是将电能直接转换成光能的现象,可分为两种,一种本征型电致发光,另一种是半导体 p-n 结的注入式电致发光。包括无机和有机电致发光^[3, 4]。

③阴极射线发光

阴极射线发光（cathodeluminescence）是发光物质在电子束激发下所产生的发光。

④X 射线及高能粒子发光

在 X 射线、 γ 射线、 α 粒子和 β 粒子等高能粒子激发下，发光物质所产生的发光被称为 X 射线及高能粒子发光。

⑤化学发光

由化学反应过程中释放出来的能量激发发光物质所产生的发光是化学发光（chemiluminescence）。

⑥生物发光

在生物体内，由于生命过程的变化，其相应的生化反应释放的能量激发发光物质所产生的发光是生物发光（bioluminescence）。

本实验制备的荧光粉发光机理是固体材料的光致发光，其中包括固体的吸收、激发和发射光谱。在光致发光中发光一般是可见光，激发光源多采用紫外光源^[5]。

①吸收光谱

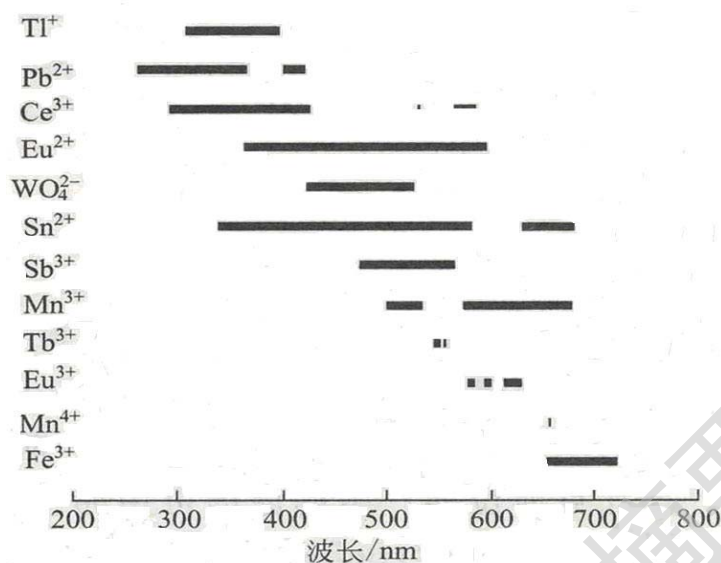
当光照射发光体时，一部分在表面会被反射和散射，另一部分则入射到发光体内。这部分入射光可以被吸收，吸收的多少随波长而变，由材料的性质决定。因此，研究发光材料需要研究它的吸收特性。

②激发光谱

激发光谱是用以表征所吸收的能量中对发光材料产生光发射有贡献部分的大小和波长范围。激发光谱横坐标（x 轴）表示激发波长（ λ ），用纳米（nm）表示；纵坐标（y 轴）为激发强度（ I ），用任意单位的相对强度（a.u.）表示。

③发射光谱

发射光谱（也称发光光谱）可以表征发光材料的发光强度、最强峰位置和发射光谱形状，能反映出发光中心的种类及其内部跃迁能级。图 1.1 是一些激活离子的发射峰位置^[6]。

图 1.1 一些激活离子的发射峰位置^[6]Fig.1.1 Emission spectra location of some activation ions^[6]

若发射光谱波长比激发光谱波长长,即发射光子的能量通常小于激发光子的能量,这被称为斯托克斯定律 (Stokes law)。大多数情况下吸收的能量高于发射的能量,二者能量差称为斯托克斯位移;反之,则称为反斯托克斯位移^[7]。

斯托克斯位移产生的原因可以用弗兰克—康登 (Franck-Condon) 原理解释。图 1.2 是位形坐标图 (configuration coordination) ^[6],它是关于电子与离子晶格振动能量及离子平均距离之间相关性的物理模型。就离子而言,由于原子核质量远远大于电子质量,因此电子跃迁时,中心阳离子与周围配体 (阴离子) 之间距离、几何构型等均无变化,可以看成是电子只在两个静止的位能曲线间直接跃迁。当电子受到激发,吸收能量时,电子由基态位能曲线的平衡位置 R_0 沿直线 R_0-A 跃迁到激发态位能曲线的 A 点。由于激发态时离子平衡位置 r_0 与基态时平衡位置 R_0 产生偏离 (因远离平衡位置点时位能将呈抛物线型增加),所以 A 点偏离激发态的平衡位置。这样电子必须与晶格相互作用放出声子 (即振动的量子),沿 AB 线驰豫到新平衡位置 B 点,后由 B 点沿 BC 垂直回到基态位能曲线的 C 点放出光子,再由 C 点与晶格再次作用放出声子,最后沿 CR_0 线驰豫返回到平衡位置 R_0 。整个过程中,电子经由两次与晶格作用发射出声子,即以热振动形式失去能量,因此电子发射的能量低于电子受激发时具有的能量。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库